

09.11.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

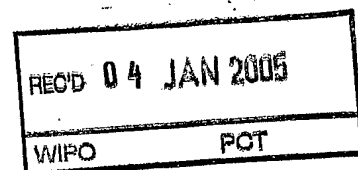
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 1 2 月 2 6 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 4 3 2 9 8 3
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 4 3 2 9 8 3]

出 願 人
Applicant(s): 東洋製罐株式会社
東洋鋼鋳株式会社

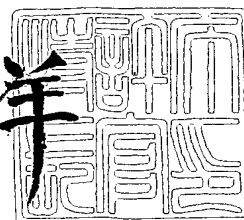


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 2 月 1 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 03-P-441
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C25D 5/00
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜県保土ヶ谷区岡沢町 2 2 番地 4 東洋製罐グループ
 総合研究所内
 【氏名】 黒川 互
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜県鶴見区矢向 1 丁目 1 番地 7 0 号 東洋製罐株式会
 社開発本部内
 【氏名】 松林 宏
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜県鶴見区矢向 1 丁目 1 番地 7 0 号 東洋製罐株式会
 社開発本部内
 【氏名】 栗飯原 光英
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県下松市東豊井 1 2 9 6 番地の 1 東洋鋼板株式会社技術研
 究所内
 【氏名】 松原 政信
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県下松市東豊井 1 2 9 6 番地の 1 東洋鋼板株式会社技術研
 究所内
 【氏名】 石田 正説
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県下松市東豊井 1 2 9 6 番地の 1 東洋鋼板株式会社技術研
 究所内
 【氏名】 毎田 知正
【特許出願人】
 【識別番号】 000003768
 【氏名又は名称】 東洋製罐株式会社
 【代表者】 三木 啓史
【特許出願人】
 【識別番号】 390003193
 【氏名又は名称】 東洋鋼板株式会社
 【代表者】 田辺 博一
【代理人】
 【識別番号】 100075177
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小野 尚純
【選任した代理人】
 【識別番号】 100113217
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 奥貫 佐知子
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 009058
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0300820
【包括委任状番号】 0207689
【包括委任状番号】 0211853
【包括委任状番号】 0207849

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

電解液中に、アノードと、アノードに対向する酸化物が被覆される金属板からなるカソードとの間に直流の電圧を印加するとともに、電解液中にガスの供給を行って酸化物を被覆することを特徴とする酸化物被覆方法。

【請求項 2】

前記ガスが、酸素あるいは酸素を含む気体であることを特徴とする請求項 1 に記載の酸化膜被覆方法。

【請求項 3】

前記ガスがアノードとカソードの間の下部に配設されている気泡発生手段から供給されることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の酸化物被覆方法。

【請求項 4】

前記ガスが微細気泡状態で供給されることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の酸化物被覆方法。

【請求項 5】

電解液中に、アノードと、アノードに対向する酸化物が被覆される金属板であるカソードとを配設し、電解液中にガスの供給を行う気泡発生手段を有することを特徴とする酸化物被覆装置。

【請求項 6】

前記アノードが不溶性アノードであることを特徴とする請求項 5 に記載の酸化物被覆装置。

【請求項 7】

前記ガスが、酸素或いは酸素を含む気体であることを特徴とする請求項 5 または 6 に記載の酸化物被覆装置。

【請求項 8】

前記気泡発生手段がアノードとカソードの間の下部に配設されていることを特徴とする請求項 5 ～ 7 のいずれかに記載の酸化物被覆装置。

【請求項 9】

前記気泡発生手段が気体供給源に接続された多孔質体であることを特徴とする請求項 5 ～ 8 のいずれかに記載の酸化物被覆装置。

【請求項 10】

前記多孔質体は孔径が $1 \sim 1000 \mu\text{m}$ であり、かつ空隙率が $5 \sim 95\%$ であることを特徴とする請求項 9 に記載の酸化物被覆装置。

【請求項 11】

前記多孔質体が金属粉、セラミック粉、有機樹脂粉のいずれかの焼結体であることを特徴とする請求項 9 または 10 に記載の酸化物被覆装置。

【請求項 12】

前記多孔質体が連続気孔を有する発泡金属、発泡セラミック、発泡有機樹脂のいずれかの発泡体であることを特徴とする請求項 9 または 10 に記載の酸化物被覆装置。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 酸化物被覆方法および装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属板上に酸化物を被覆する酸化物被覆方法及び酸化物被膜を形成させるために用いる酸化物被覆装置に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、食品や飲料を充填する容器に用いる鋼板、鋼板上に錫をめっきしてなるぶりき、アルミニウムなどの金属材料は、耐食性や塗膜密着性、特に加工時の塗膜密着性を向上させるために通常は化成処理を施し、表面に酸化物被膜や水酸化物被膜を形成して用いている。酸化物被膜は金属材料の表面に直接酸化物として生成する場合、および金属材料の表面に水酸化物として生成した後、大気中の酸素と反応して酸化物となる場合もある。また大気中の酸素との反応が遅い水酸化物もある。以下、説明を簡略にするため、これらの酸化物、水和酸化物や水酸化物を総称して酸化物という。酸化物被膜を形成させる方法としては、処理液に金属板を浸漬する方法、処理液中で電解する方法が行われている。浸漬法は簡便な処理ではあるが、生成する被膜が薄く、目的とする十分な耐食性や塗膜密着性が得られないことがある。電解法は金属めっき被膜ではなく酸化物からなる被膜を形成させるため、酸化剤などを添加する浴組成、pH、電解条件などの各条件を適正範囲に管理することが難しく、また金属めっきにおけるよりも多大な電気量を要し、コスト的に有利ではない面も有している。

【0003】

金属板の表面に酸化物被膜を形成させる技術として、例えば以下に示す技術が開示されている。特許文献1は、ぶりき板の状態ではないが、ぶりきを絞りしごき加工してなるぶりきDI缶に、塗装・印刷する前に缶表面の耐食性と塗料密着性を付与するために、りん酸イオン、縮合りん酸イオン、および水溶性重合体を含む水溶性組成物を含む表面処理液に接触させる方法を開示しているが、加工後の缶体の表面に被膜を形成させる方法であり、もとより加工時の塗膜の密着性を向上させることを目的としたものではなく、非常に薄い被膜しか得られないので、加工を前提とする平板における化成処理方法としては適用できない。

【0004】

また、特許文献2は、シランカップリング剤および／またはその加水分解縮合物、水分散性シリカ、ジルコニウム化合物を含むプレコート鋼板用金属表面処理剤で錫系メッキ鋼板を含む金属材料を表面処理するかなり厚い被膜を形成させる方法を開示しているが、缶用材料として用いる錫めっき鋼板にこの金属表面処理剤を適用する場合、被膜が厚くなりすぎるので水分散性シリカを添加せずに用いると、十分な耐食性が得られない。

【0005】

本出願に関する先行技術文献情報として次のものがある。

【特許文献1】 特開平09-031403号公報

【特許文献2】 特開2001-240979号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、より簡便な方法を用いて、安価で優れた耐食性や塗膜密着性を有する酸化物被覆方法、および酸化物被膜を形成させるために用いる酸化物被覆装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決する本発明の酸化物被覆方法は、電解液中に、アノードと、アノードに対向する酸化物が被覆される金属板からなるカソードとの間に直流の電圧を印加するとと

もに、電解液中にガスの供給を行って酸化物を被覆することを特徴とする酸化物被覆方法（請求項1）であり、

また、上記（請求項1）の酸化物被覆方法において、前記ガスが、酸素あるいは酸素を含む気体であること（請求項2）、

さらに、上記（請求項1または2）の酸化物被覆方法において、前記ガスがアノードとカソードの間の下部に配設されている気泡発生手段から供給されること（請求項3）、

さらに、上記（請求項1～3）の酸化物被覆方法において、前記ガスが微細気泡状態で供給されること（請求項4）を特徴とする。

【0008】

また、本発明の酸化物被覆装置は、電解液中に、アノードと、アノードに対向する酸化物が被覆される金属板であるカソードとを配設し、電解液中にガスの供給を行う気泡発生手段を有することを特徴とする酸化物被覆装置（請求項5）であり、

また、上記（請求項5）の酸化物被覆装置において、前記アノードが不溶性アノードであること（請求項6）、

さらに、上記（請求項5または6）の酸化物被覆装置において、前記ガスが、酸素或いは酸素を含む気体であること（請求項7）、

さらに、上記（請求項5～7）の酸化物被覆装置において、前記気泡発生手段がアノードとカソードの間の下部に配設されていること（請求項8）、

さらに、上記（請求項5～8）の酸化物被覆装置において、前記気泡発生手段が気体供給源に接続された多孔質体であること（請求項9）、

さらに、上記（請求項9）の酸化物被覆装置において、前記多孔質体の孔径が1～1000 μm であり、かつ空隙率が5～95%であること（請求項10）、

さらに、上記（請求項9または10）の酸化物被覆装置において、前記多孔質体が金属粉、セラミック粉、有機樹脂粉のいずれかの焼結体であること（請求項11）、または、多孔質体が連続気孔を有する発泡金属、発泡セラミック、発泡有機樹脂のいずれかの発泡体であること（請求項12）を特徴とする。

【発明の効果】

【0009】

本発明は、酸化物被膜の形成を行う際に、ガスによる攪拌によって電解液中の溶存酸素やアノードで電解により生成した酸素のカソードへの到達が速くなり、酸化物被膜の形成に有効である。

また、前記ガスとして、被膜構成成分である酸素或いは酸素を含むガスを供給しながら電解すると、カソードである金属板表面に酸素が絶え間なく供給されるため、酸化物被膜形成処理がより効率的に行われる。

さらに、酸素が微細な気泡で、カソードである金属板表面に供給されると、より一層効率的に酸化物被膜の形成処理が行われる。

従って、本発明によれば、低電気量でかつ均一に必要な厚さの酸化物被膜を形成させることができ、安価に酸化物を被覆した金属板を製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明を、カソードである金属板表面付近の電解液に供給するガスとして、酸素ガスを用いた場合について詳細に説明する。図1に本発明の酸化物被覆装置の例を示す。図1はカソードである金属板3の両側に酸化物被膜を生成させる場合を示す。すなわち、電解液7が満たされた電解槽1中において、金属板3の両側にアノード2を平行して対向するように配設されている。図示しないが、金属板3およびアノード2は直流電源に電気的に接続されている。電解槽1の下部においては、金属板3とアノード2の間に気泡発生手段4が配設され、図示しない酸素ボンベやエアコンプレッサーなどの気流発生源からパイプ6を通して酸素を含む気体を気泡発生手段4に送り、気泡発生手段4に設けられた多孔部から微細な気泡5として電解液7中に発生させる。このようにして、電解液7中に酸素ガスの微細な気泡5を発生させながらカソードである金属板3とアノード2の間に直流

の電圧を印加することにより、金属板3の表面に酸化物被膜を形成させる。

【0011】

これに対し、電解液にガスを供給せずに電解すると、カソードに形成される酸化物被膜の酸素源は、電解液中に溶存している酸素か、あるいは、電解時にアノードで生成した酸素に限られ、カソードへの酸素の到達が酸化物被膜形成の律速となる。

【0012】

金属板3としては容器用材料である低炭素鋼板、または低炭素鋼板に錫やニッケルをめっきしためっき鋼板をはじめとして、亜鉛めっき鋼板、合金亜鉛めっき鋼板、ステンレス鋼板、アルミニウム合金板、銅板、銅合金板、ニッケル板、ニッケル合金板なども適用することができる。

【0013】

アノード2としては生成させる酸化物被膜を構成する金属と同一の金属からなり、その金属イオンを供給可能な可溶性アノードでもよいし、単に電子の輸送に関わるだけの不溶性アノードであってもよい。

【0014】

気泡発生手段4は、電解液7中に酸素ガスを微細な気泡状態で発生させるため、表面に多孔質層が形成され、多孔質層の全面から気泡が生じるような構成であることが好ましい。例えば、図2に示すような、多孔質体9で構成された中空の筒状体8の一方の端部10が密閉され、他方の端部11に酸素ガスを供給するパイプ接続部12が設けられた構成などを用いることができる。多孔質体9としてはフィルター等に用いられている金属粉、セラミック粉、有機樹脂粉末を焼結してなる多孔質焼結体、連続気孔を発泡させた発泡金属、発泡セラミック、発泡有機樹脂などが適用できる。

【0015】

上記の多孔質体9においては、多孔質体の孔径が1~1000 μ mであることが好ましい。孔径が1 μ m未満の多孔質体を作成することは極めて困難であり、また使用時に目詰まりしやすい。一方孔径が1000 μ mを超えると発生する気泡が大きくなり酸化物被膜が得られにくくなり、また被膜の付着がムラになりやすくなる。また多孔質体9においては、空隙率が5~95%であることも必要である。空隙率が5%未満では発生する気泡量が少なく酸化物被膜が得られにくく、一方空隙率が95%を超えると多孔質体9の長手方向、すなわち金属板3の幅方向において気泡発生が均一でなくなる。さらに、筒状体8の形状は、断面が、円、楕円、四角形などの多角形のいずれの断面形状の筒状体であっても差し支えない。

【0016】

電解液7中に微細な気泡状態で発生させる酸素ガスに用いる酸素としては、純粋酸素または空気を利用することが環境に悪影響を与えず好ましいが、作業の安全性や価格の観点からコンプレッサーなどで圧縮した空気を用いることがより好ましい。

【0017】

尚、本発明においては、電解液の攪拌、酸化物被膜の形成を行うガスとして酸素を含まないガスを供給しながら電解しても良く、この場合も攪拌により、電解液中の溶存酸素やアノードで電解により生成した酸素の到達が速くなるので、酸化物被膜形成にはある程度有効である。この場合も、ガスが微細な気泡で、カソードである金属板表面に供給されることが望ましい。

【実施例】

【0018】

(供試板の作成)

[錫めっき鋼板]

低炭素鋼板(板厚0.18mm)をめっき基板として、アルカリ水溶液中で電解脱脂し、次いで硫酸中に浸漬して酸洗した後、公知のフェロスタン浴を用いて両面に錫めっき(めっき量2.5g/m²)し、錫めっき鋼板とした。

【0019】

次いで図1に示す酸化物被覆装置を用い、この錫めっき鋼板の両面に、表1に示す電解液を用い、表1に示す処理条件で表1に示す被膜量の酸化物被膜を形成させた試料を作成した。アノードとしてチタン板の表面に酸化イリジウムをコーティングしてなる不溶性アノード、気泡発生手段としてステンレス鋼（SUS316）粉末の焼結体からなる中空円筒の多孔質体（孔径5～250 μ m、空隙率60%）をそれぞれ用い、コンプレッサーから圧縮空気を多孔質体に供給して電解液中に3.5L/分の量で微細な気泡を発生させながら通電した（試料番号1、2、5、6）。また、比較用に、この電解液中に微細な気泡を発生させずに通電した（試料番号3、4、7、8）。

【0020】

【表1】

試料番号	電解液		電解条件			被膜量 ¹⁾ (mg/m ²)	区 分
	種 類	濃 度 (g/L)	気泡発生 の有無	電流密度 (A/dm ²)	電気量 (クーロン/dm ²)		
1	フッ化ジアルミニウムカリウム	5	有	5	30	120	本発明
2	フッ化ジアルミニウムカリウム	5	有	5	60	250	本発明
3	フッ化ジアルミニウムカリウム	5	無	5	30	3	比較例
4	フッ化ジアルミニウムカリウム	5	無	5	60	4	比較例
5	硫酸アルミニウム	5	有	5	30	105	本発明
6	硫酸アルミニウム	5	有	5	60	125	本発明
7	硫酸アルミニウム	5	無	5	30	30	比較例
8	硫酸アルミニウム	5	無	5	60	47	比較例

注；1）金属ジアルミニウムまたは金属アルミニウムとして

【0021】

表1に示すように、本発明の酸化物被覆装置を用い、電解液中に酸素を含む気体を微細な気泡状態で発生させながら通電して作成した試料の酸化物被膜は、電解液中に酸素を含む気体を微細な気泡状態で発生させずに通電した比較用の試料の酸化物被膜よりもはるかに少ない電気量で、同一被膜量で形成させることができる。

【産業上の利用可能性】

【0022】

本発明によれば、アノードと金属板からなるカソードとの間に直流の電圧を印加するとともに、電解液中にガスの供給を行いながら酸化物を被覆する酸化物被覆方法と、アノードと金属板からなるカソードとを配設し、電解液中にガスの供給を行う気泡発生手段を有する酸化物被覆装置であり、電解液に酸素等のガスを供給せずに電解した場合よりも低電

気量でかつ必要な厚さの酸化物被膜を安定して形成させることができる。

また、電解液に酸化剤を添加した処理液を用いる場合よりも安定して均一な厚さで所定の被膜量が得られるので、安価に酸化物被覆金属板を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0 0 2 3】

【図 1】本発明の酸化物被覆装置の例を示す概略断面図。

【図 2】本発明の酸化物被覆装置に用いる気泡発生手段の一例を示す概略断面図。

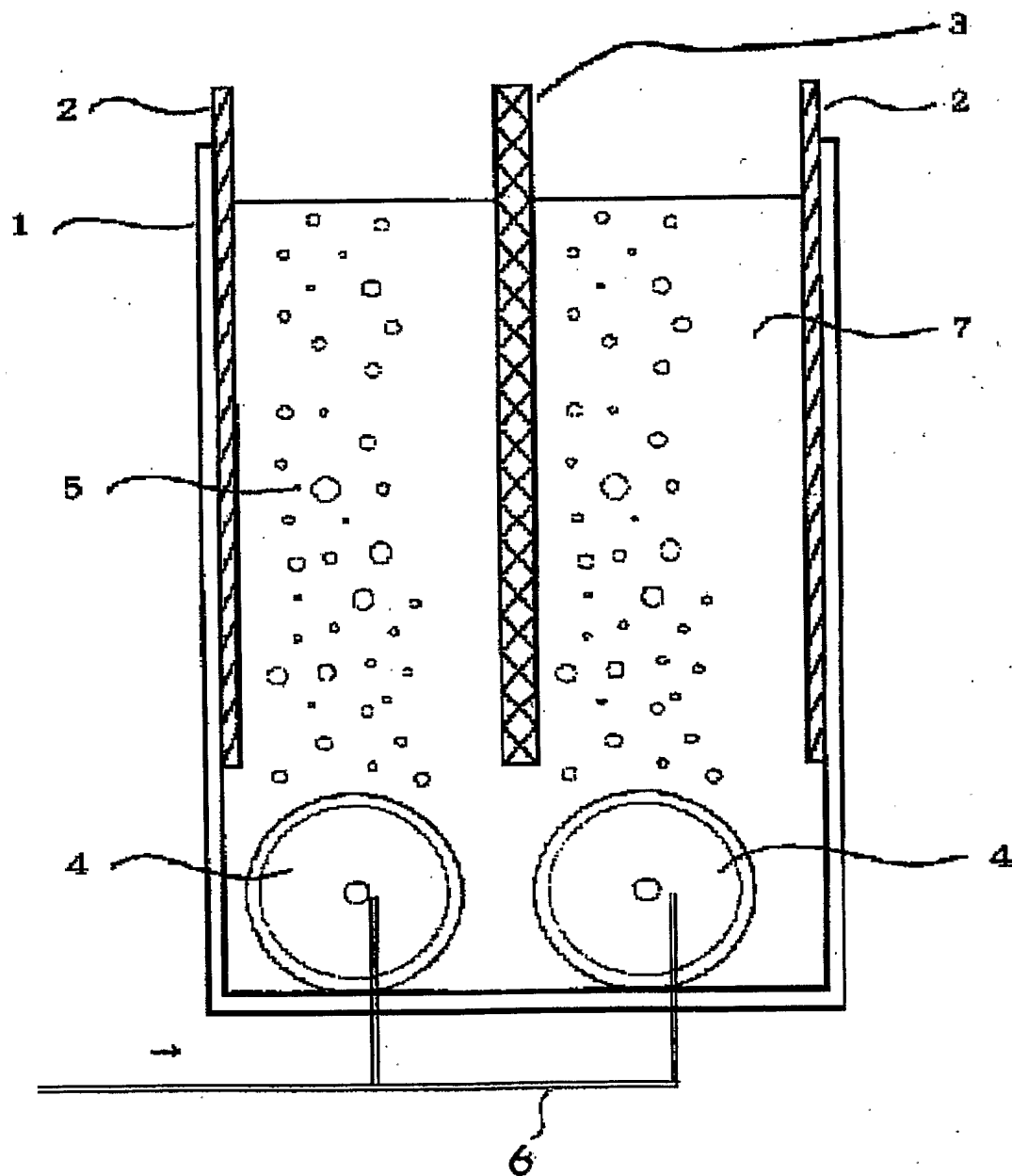
【符号の説明】

【0 0 2 4】

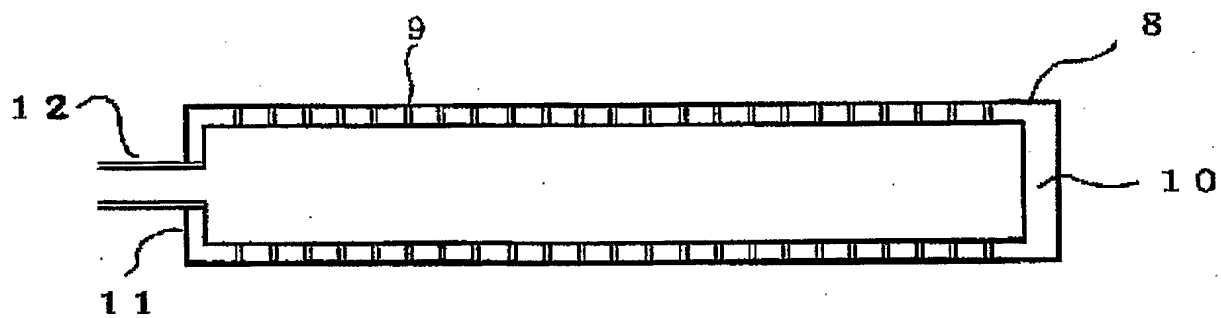
- 1 電解槽
- 2 アノード
- 3 カソード（金属板）
- 4 気泡発生手段
- 5 気泡
- 6 パイプ
- 7 電解液
- 8 中空筒状体
- 9 多孔質体
- 1 0 筒状体の一方の端部
- 1 1 筒状体の他方の端部
- 1 2 パイプ接続部

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 より簡便な方法を用いて、安価で優れた耐食性や塗膜密着性有する酸化物被膜を形成する酸化物被覆方法および酸化物被覆装置を提供する。

【解決手段】 電解液中に、アノードと、アノードに対向する酸化物が被覆される金属板からなるカソードとの間に直流の電圧を印加するとともに、電解液中にガスの供給を行って金属板上に酸化物を被覆し、酸化物被覆金属板とする。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 4 3 2 9 8 3
受付番号	5 0 3 0 2 1 4 6 3 1 8
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 6 年 1 月 5 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年12月26日

特願 2 0 0 3 - 4 3 2 9 8 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 7 6 8]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区内幸町 1 丁目 3 番 1 号

氏 名

東洋製罐株式会社

特願 2 0 0 3 - 4 3 2 9 8 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 9 0 0 0 3 1 9 3]

1. 変更年月日

2 0 0 0 年 3 月 2 7 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区四番町 2 番地 1 2

氏 名

東洋鋼板株式会社